

N° D'ORDRE
298

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GENEVIÈVE NICOUD

Ingénieur I. G. P., Licenciée ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRÉPARATION
ET DES PROPRIÉTÉS
DES ESTERS GRAS DES HEXITOLS

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juin 1950, devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, *Président.*

G. CHAMPETIER }
J. WIEMANN } *Examineurs.*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-et-O.)

1951

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ROCARD	T	Physique.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	H. CARTAN	T	Mathématiques générales.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	LAFFITE	T	Chimie (P. C. B.).
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	COULOMB	T	Physique du Globe.
Ch. JACOB	T	Géologie.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
P. PASCAL	T	Chimie générale.	CHRÉTIEN		Chimie (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	P. DRACH		Zoologie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	KASTLER		Physique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	EPHRUSSI	T	Génétique.
JOB	T	Chimie générale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BAUER	T	Chimie-Physique.
COMBÈS	T	Physiologie végétale.	RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GAUTHERET		Biologie Végétale (P. C. B.).
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	LUCAS		Physique.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
LAUGIER	T	Physiologie générale	ARNULF		Optique appliquée.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	MAX MORAND		Physique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	SOLEILLET		Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DANJON	T	Astronomie.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	FROMAGEOT		Chimie Biologique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	LAPORTE		Physique générale et Radioactivité.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	JANET		Mathématiques générales.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	PETIT	T	Biologie maritime.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GALLIEN		Biologie animale (P. C. B.).
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.	EICHHORN		Biologie végétale (P. C. B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	LAVAL		Physique (P. C. B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	M ^{lle} CAUCHOIS		Chimie-Physique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	THELLIER		Physique du Globe.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	AUDUBERT		Electrochimie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	L'HÉRITIER		Génétique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GRIVET	T	Radio Electricité.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	PONCIN		Mécanique des fluides.
WYART	T	Minéralogie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	QUELET		Chimie (P. C. B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
PIVETEAU	T	Géologie.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
			JUNG		Pétrographie.
			TRILLAT		Physique (P. C. B.).
			WIEMANN		Chimie (P. C. B.).
			LICHNEROWICZ		Mathématiques.
			JACQUINOT		Physique (P. C. B.).
			VASSY		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES		Théories physiques.

Secrétaire : Ch. MONIER

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GENEVIÈVE NICOUD

Ingénieur I. C. P., licenciée ès sciences

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PREPARATION
ET DES PROPRIETES
DES ESTERS GRAS DES HEXITOLS

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juin 1950, devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, *Président.*

G. CHAMPETIER }
J. WIEMANN } *Examineurs.*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-et-O.)

1951



A MES PARENTS,
A MA SŒUR,
A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

A MES PROFESSEURS D'I. C. P.,
A MONSIEUR C. PAQUOT,
A MON JURY,

Avec ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552427_0005

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS DES ESTERS GRAS DES HEXITOLS

Les graisses naturelles sont les esters d'un triol : la glycérine, et d'acides gras à longue chaîne, possédant au moins six atomes de carbone dans leur molécule. Leur abondance tant dans le règne animal, que dans le règne végétal, aussi bien que leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques font de ces esters des produits qui tiennent une place importante dans l'économie mondiale.

Les esters gras des polyalcools possédant plus de trois oxhydriles dans leur molécule ne se rencontrent pas à l'état naturel. Leur structure moléculaire laissant prévoir des propriétés tensioactives d'un grand intérêt, ils ont été l'objet de nombreuses recherches, dont les plus anciennes datent de la naissance de la chimie des corps gras. Pourtant ce sujet est suffisamment vaste pour qu'il reste encore des questions non résolues; nous nous sommes efforcés d'en résoudre quelques-unes. En particulier, nous avons fait la synthèse et l'étude des laurates de mannitol et de sorbitol, mais les méthodes mises au point présentent un caractère de généralité suffisante pour être encore applicables à d'autres esters de polyalcools.

Après une brève description des matières premières utilisées, nous exposerons les diverses méthodes de préparation que nous avons étudiées, en nous attardant principalement sur celles qui nous ont donné de bons résultats. Nous donnerons ensuite quelques propriétés des esters ainsi préparés.

I. — MATIÈRES PREMIÈRES

1° Mannitol et sorbitol

Le mannitol et le sorbitol sont deux hexitols assez répandus dans le règne végétal :

Ainsi la manne officinale, — ou sécrétion du « fraxinus ornus », est du mannitol presque pur (1).

Le sorbitol se rencontre en particulier dans les fruits du sorbier des oiseleurs (2).

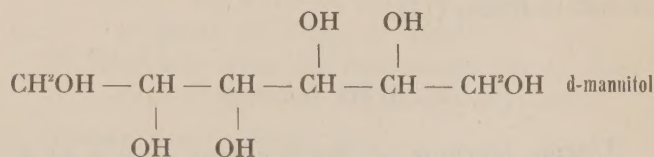
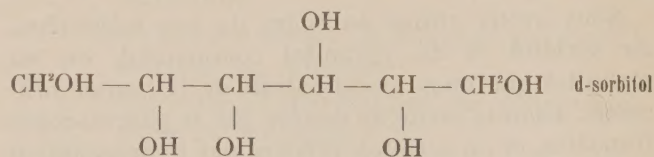
Industriellement, on les obtient tous deux par hydrogénation de certains sucres.

Ils se présentent sous forme de paillettes (3) ou d'aiguilles blanches (2), de saveur sucrée (2) (4), très solubles dans l'eau (5) (2), insolubles dans les solvants organiques, sauf l'alcool bouillant qui dissout facilement le sorbitol (2) et un peu de mannitol. En solution aqueuse, leur action sur la lumière polarisée est très faible :

d-sorbitol $[\alpha]_D = -1^{\circ},7$ (6);

d-mannitol : très légèrement négatif (7).

Le mannitol fond à 166° (8), le sorbitol anhydre à 110° (2). Leurs propriétés physiques ressemblent à celles des sucres dont ils dérivent, le mannitol possédant la même structure que le mannose et le sorbitol que le sorbose :



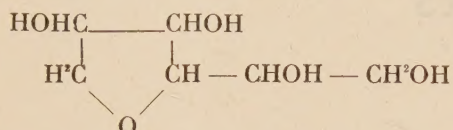
Chacun d'eux ayant six fonctions alcools pourra nous donner six esters de masse moléculaire diffé-

rente, chaque ester comptant des isomères géométriques et des isomères optiques.

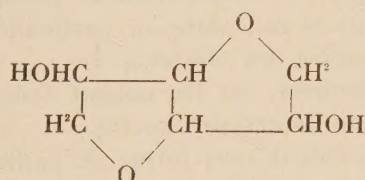
Leur indice d'hydroxyle théorique est : $I_{OH} = 1846$.

Le mannitol et le sorbitol se déshydratent facilement, pour donner des éthers oxydes internes, soit par élévation de température, soit en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique ou même lors de l'estérification par les acides gras (4) (14) (15) (10).

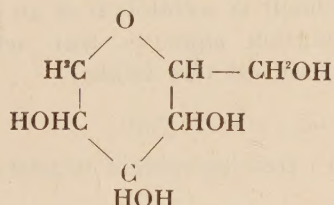
Pour le mannitol, on a isolé à l'état cristallisé, le mannitanne cristallisé, auquel Van Romburgh attribue une formule hydrofurannique (9) :



et l'isomannide à laquelle Carré (10) donne la formule suivante :



On suppose qu'il se forme encore un éther oxyde de forme :



Plus généralement, on appelle hexitans les éthers oxydes d'hexitols, formés par élimination d'une molécule d'eau dans une molécule d'hexitol, et hexides, ceux formés par élimination de deux molécules d'eau.

Nous avons utilisé au cours de nos recherches, du sorbitol et du mannitol commercial, ou du mannitol que nous avons extrait de la manne officinale, selon la méthode donnée par la pharmacopée française, et du sorbitol, préparé par hydrogénation sous pression, de solution de glucose en présence de nickel Raney (11).

2° Acide laurique

L'acide laurique ou dodécanoïque fond à $44^{\circ}2$; son indice d'acide est : $I_A = 280$. Il est soluble dans tous les solvants organiques, et insoluble dans l'eau.

Nous l'avons préparé par distillation fractionnée des esters méthyliques des acides gras de la graisse de coprah, ou de l'huile de palmiste, puis saponification de ces esters par la potasse alcoolique.

II. — DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES ET APERÇUS SUR LA QUESTION

Toutes les méthodes d'estérification ont été utilisées pour produire les esters gras des polyalcools. Une revue complète (12) et bien documentée de ces études a été faite par Goldsmith en 1943. Nombreuses sont les références, aucune méthode ne donnant de résultats *absolument* satisfaisants du point de vue purement chimique.

Il y a plusieurs causes aux difficultés de cette estérification :

1° La différence très nette entre les propriétés physiques des acides gras et celles des polyalcools. En particulier, leur non-miscibilité, et leur différence de solubilité dans les solvants organiques, obligent l'estérification à se poursuivre en milieu hétérogène. La cinétique de la réaction, dépend alors des moyens plus ou moins énergiques, utilisés pour homogénéiser les deux phases.

2° Les polyalcools peuvent donner deux sortes d'esters :

— Des esters complètement substitués où tous les groupements hydroxyles ont été remplacés par des radicaux acides gras.

— Des esters partiellement substitués qui possèdent encore des groupements hydroxyles libres; ce qui doit leur conférer des propriétés tensio-actives dignes d'intérêt.

La préparation d'esters complètement substitués ne présente pas de grosses difficultés, il suffit d'utiliser une méthode suffisamment énergique, pour que l'estérification soit complète, malgré la prépondérance du facteur d'empêchement stérique en fin de réaction.

En ce qui concerne les esters partiellement substitués, il est très difficile d'obtenir un ester particulier sans avoir recours à des méthodes détournées. Le principe en est simple : on bloque certaines fonctions hydroxyles, sous forme de dérivés isopropylidéniques par exemple, puis on estérifie les fonctions restantes par un acide gras, et une hydrolyse ménagée donne l'ester désiré.

Les autres méthodes, dans lesquelles on fait réagir les acides gras, ou un dérivé des acides gras, sur le mannitol, ont plusieurs inconvénients :

— L'étude théorique de la cinétique de l'estérification d'un alcool par un acide gras, montre qu'il

faut utiliser un excès de polyalcool pour obtenir des esters peu substitués. Ce qui est encore vrai pour les méthodes de transestérification (13).

— Les fonctions alcools possédant des réactivités très voisines, même lorsqu'on est en possession d'un produit ayant des indices de saponification et d'hydroxyle correspondant à un ester déterminé, on n'a en fait qu'un mélange d'isomères optiques et géométriques.

3° Enfin, il reste des difficultés provenant de la structure même des hexitols. Celle-ci leur confère une tendance marquée à former des éthers-oxydes internes sous l'influence d'une élévation de température (4) (14) (15), ou de déshydratants (4) (14). Berthelot (16) (17) (18) qui, le premier en 1854, a essayé de préparer plusieurs esters de mannitol, par action des acides gras sur le mannitol en tube scellé à 200-260°, n'a obtenu que des esters d'éthers oxydes de mannitol.

Les esters gras non complètement substitués de ces éthers oxydes, possèdent des propriétés tensio-actives, qui en font d'excellents émulsionnants fabriqués aujourd'hui industriellement (19).

La plus grande partie de notre travail a donc été de trouver une méthode d'estérification, permettant de surmonter ces difficultés, et de nous donner des esters déterminés, et non complètement substitués de mannitol et de sorbitol.

On trouve peu de références sur la préparation, et les propriétés de ces esters. Seul un brevet pris par Johnston à l'I.G. Farben Industrie (20) (21), indique la préparation de monolaurate de sorbitol, par action du chlorure de lauroyle sur le sorbitol, en présence d'un énorme excès de pyridine. Les autres références concernent des esters complètement substitués, ou des mélanges d'esters presque entièrement substitués, surtout par des acides gras éthyléniques, ce qui conduit à des huiles siccatives.

La méthode de préparation utilisée, avec des variantes, est très simple. On fait agir directement l'acide sur l'alcool, dans des proportions qui varient selon les auteurs, en maintenant la température aux environs de 200° pendant plusieurs heures. Les uns opèrent sous vide, les autres en atmosphère d'azote ou de gaz carbonique, d'autres à pression ordinaire et à l'air :

C'est ainsi qu'ont été préparés :

- Le distéarate de sorbitol (31),
- Le stéarate de mannitol (22),
- Erucates de mannitol (22),
- Ricinoléates de mannitol (23),

- Oléates de mannitol (23),
- Esters des acides gras de l'huile de lin (23) (24) (30),
- Eléostéarates de mannitol (25),
- Linoléates de sorbitol (26),
- Hexapalmitate de mannitol (27).

Enfin, on obtient des mélanges d'esters, par réaction des huiles naturelles sur le mannitol ou le sorbitol, en présence d'oxydes basiques, tels que l'oxyde de zinc ou de plomb (28) ou d'autres catalyseurs (29).

En dehors de ces références, qui ne donnent presque aucun renseignement analytique, nous nous sommes inspirés des méthodes utilisées pour la préparation des glycérides, qui ont donné lieu à des recherches très importantes et très nombreuses. Nous indiquerons l'emprunt de ces méthodes, chaque fois que cela sera nécessaire.

PLAN DE NOTRE EXPOSÉ

PREMIÈRE PARTIE (Page 8).

*Préparation des esters complètement substitués.
Etude de l'action du chlorure de lauroyle sur le mannitol.*

DEUXIÈME PARTIE (Page 11).

Etude du mécanisme de la saponification des polyesters d'acides gras à longue chaîne par un excès de potasse alcoolique.

TROISIÈME PARTIE (Page 16).

Synthèse directe des esters partiels d'hexitols et d'acides gras.

1. Action directe de l'acide laurique sur le mannitol en présence d'acide p-toluène sulfonique.
2. Estérification directe du mannitol par l'acide laurique en autoclave.
3. Préparation et estérification des dérivés protégés du mannitol.
4. Alcoololyse du laurate de méthyle par le mannitol en solution dans le phénol et en présence de traces de soude.
5. Réestérification des monoesters par le chlorure de lauroyle en milieu pyridique.

QUATRIÈME PARTIE (Page 23).

Propriétés physiques et applications possibles de quelques esters.

CONCLUSION GÉNÉRALE (Page 25).

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES ESTERS COMPLÈTEMENT SUBSTITUÉS
ÉTUDE DE L'ESTÉRIFICATION DU MANITOL PAR LE CHLORURE DE LAUROYLE

Nous avons tout d'abord essayé l'action du chlorure de lauroyle sur le mannitol, selon la méthode de Shotten et Baumann. Cette méthode nous ayant donné des esters avec un rendement médiocre, nous avons étudié :

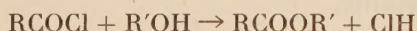
L'action du chlorure de lauroyle sur le mannitol en milieu pyridique.

1° *Principe de la méthode*

L'estérification d'un alcool par un chlorure d'acide, en présence de pyridine, ou d'une autre base tertiaire, est une méthode classique. En ce qui concerne les polyalcools, elle a surtout été utilisée, pour la préparation d'esters complètement substitués (32) (33) (34) (35) (20) (21).

On trouve cependant une référence donnant la préparation de monolaurate de sorbitol (19).

Le principe de cette estérification est simple :



L'acide chlorhydrique est absorbé par la pyridine au fur et à mesure de sa formation. En pratique, la réaction doit se dérouler selon un schéma beaucoup plus compliqué. La preuve la plus immédiate, en est le changement de coloration du mélange réagissant, sans doute dû à la formation de complexes de la pyridine.

Les chlorures d'acides, étant des composés réagissant vivement avec les groupements hydroxyles, l'estérification est rapide et facile à température ambiante.

2° *Mode opératoire*

a) *Préparation du chlorure de lauroyle* (36). — Nous préparons le chlorure de lauroyle, par action d'un excès de 100 % de trichlorure de phosphore sur l'acide laurique, maintenu à son point de fusion, par l'intermédiaire d'un bain d'huile. L'addition du trichlorure de phosphore se fait peu à peu et dans des conditions anhydres.

On décante soigneusement l'acide phosphorique. On élimine l'excès de trichlorure de phosphore sous vide. Puis on fractionne le chlorure d'acide

sous 15 mm/Hg au plus. On sépare ainsi du chlorure de lauroyle pur. On l'utilise immédiatement.

b) *Estérification*. — Nous nous sommes inspirés de la méthode utilisée par Carson et Mac Lay, pour la préparation des esters de xylitol (37).

On met dans un ballon à trois tubulures la pyridine et le mannitol. On agite énergiquement à l'aide d'un agitateur mécanique, pour rendre le milieu le plus homogène possible, car à température ambiante la pyridine ne dissout que 0,47 % de mannitol (38). On ajoute peu à peu le chlorure d'acide contenu dans une ampoule à brome, de façon que la température ne s'élève pas. Cette addition terminée, on agite encore pendant une heure. On neutralise alors la pyridine par de l'acide sulfurique dilué, jusqu'à réaction acide. Les esters insolubles et l'acide provenant du chlorure d'acide n'ayant pas réagi se séparent à l'état de couche huileuse, qu'on décante et lave cinq ou six fois à l'eau chaude jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique. On sèche et on pèse. Puis on détermine l'indice d'acide. On dissout dans l'éther, on neutralise l'acide gras par une solution de potasse diluée, on lave à neutralité. On sèche et chasse l'éther. On détermine les indices d'acides, de saponification et d'hydroxyle. L'indice d'acide doit alors être nul.

En principe, les esters solubles dans l'eau, s'il en existe, sont restés dans la solution pyridique, par des évaporations et des cristallisations successives, on obtient un mélange de mannitol et des traces de ces esters.

3° *Résultats*

Nos différents essais nous ont conduit à faire deux remarques :

a) Quelles que soient les quantités de mannitol et de chlorure d'acide mises en présence, on obtient toujours un mélange d'esters très substitués et de traces d'esters peu substitués avec un excès de mannitol n'ayant pas réagi (tableau II), sauf dans le cas où l'on met un excès de chlorure d'acide

par rapport à la quantité nécessaire pour former l'hexaester (tableau III), ce qui conduit uniquement à de l'hexaester.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'estérification se déroule en milieu hétérogène. En effet la pyridine ne dissout que 0,47 % de mannitol à température ambiante. Lorsqu'on ajoute peu à peu le chlorure d'acide à la solution pyridique, celui-ci se dissout immédiatement, et malgré une agitation énergique, il ne rencontre que fort peu de mannitol dissous. En conséquence, il se forme surtout des esters très substitués, même si les quantités de chlorure d'acide et d'hexitol avaient été calculées, pour donner un ester peu substitué. Dans ce dernier cas, et tout à la fin de l'addition du chlorure d'acide, on se trouve au contraire en présence d'une quantité de mannitol dissous, suffisante pour conduire à des esters peu substitués. Mais ceci en très petite quantité. Il y a donc une très mauvaise répartition des molécules de chlorure d'acide par rapport aux molécules de mannitol. En pratique, le rendement en chlorure d'acide fixé est toujours très bon, alors que le rendement en mannitol estérifié est toujours mauvais (tableau II).

b) Pour préparer l'hexalaurate de mannitol, il faut utiliser un excès de chlorure d'acide (ta-

bleau III, exemple I); les quantités stoechiométriques : 6 molécules de chlorure d'acide pour une de mannitol ne conduisent qu'à un produit voisin du pentaester (exemple 6, tableau II). Ce qui semble prouver que la dernière fonction hydroxyle est difficile à estérifier, pour des raisons d'empêchement stérique.

Les remarques que nous venons de faire se déduisent des tableaux suivants :

TABLEAU I. — *Données théoriques*

	INDICE DE SAPONIFICATION	INDICE D'HYDROXYLE
Monolaurate de mannitol..	154	769
Dilaurate de mannitol....	205	410
Trilaurate de mannitol....	230	230
Tétralaurate de mannitol..	244	123
Pentalaurate de mannitol..	256	51
Hexalaurate de mannitol..	263	0
Indice d'hydroxyle du mannitol, $I_{OH} = 1846$		
Indice d'acide de l'acide laurique, $I_A = 280$		

TABLEAU II. — *Données expérimentales*

						PRODUITS INSOLUBLES DANS L'EAU			PRODUITS SOLUBLES DANS L'EAU		% DE CHLORURE D'ACIDE N'AYANT PAS RÉAGI
	Nombre de mol. de chlorure de lauroyle	Nombre de mol. de mannitol	Nombre de mol. de pyridine	Durée en heures	Température °C	I_A produit brut	I_S produit brut neutralisé	I_{OH} produit brut neutralisé	I_S produit brut	I_{OH} produit brut	
1	1/5	1/5	1/2,5	2 h 1/2	5°	45	276	54	17	1 670	16 %
2	1/5	1/10	1/1,5	»	»	51	260	120	14	1 688	18 %
3	1/10	1/10	1/5	»	»	29	263	84	27	1 809	10 %
4	1/4	1/4	1/2	4	15°	17	236	73			6 %
5	1/4	1/8	3/8	»	»	36	282	23			12 %
6	1/3	1/18	2	3	25°	14		49			4 %

4° Préparation d'hexalaurate et de pentalaurate de mannitol

A. — Hexalaurate de mannitol

Etant donnés les résultats obtenus précédemment, nous avons pu préparer de l'hexalaurate de mannitol, soit par réestérification des esters non

complètement estérifiés, soit par estérification directe du mannitol par un excès de chlorure d'acide.

a) Réestérification des esters de mannitol non entièrement substitués. — Nous avons utilisé comme matière première les esters préparés lors de l'étude précédente, et dont l'indice d'hydroxyle moyen est de 50, donc voisin de celui du penta-

ester. Ces esters sont assez solubles dans la pyridine, mais pour économiser celle-ci, nous avons rendu le milieu homogène par addition de tétrachlorure de carbone.

Mode opératoire. — Il ne diffère pas sensiblement du précédent.

Par exemple, on dissout 75 g d'esters, d'indice d'hydroxyle moyen $I_{OH} = 49$, dans 200 cm³ de tétrachlorure de carbone, plus 75 g de pyridine. On ajoute en une demi-heure environ, 30 g de chlorure de lauroyle, ce qui correspond à un excès de 100 %. Lorsque l'addition du chlorure d'acide est terminée, on chauffe au bain-marie, à reflux pendant une demi-heure. On purifie ensuite selon le procédé habituel.

Le rendement en ester pur est de 80 %.

b) *Estérification directe du mannitol par un excès de chlorure de lauroyle.* — Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour la réestérification des esters partiels de mannitol.

Nous avons fait deux essais, l'un avec 100 % de chlorure en excès, l'autre avec 10 % seulement. Les *résultats* (tableau III) donnés par l'essai 2 viennent confirmer l'effet de l'empêchement stérique.

On obtient ainsi un produit possédant des propriétés physiques en tous points semblables à celles de l'hexalaurate.

Après cristallisation dans le dioxane, ses indices sont :

$$I_s = 255; \text{ théorique} = 256$$

$$I_{OH} = 49; \quad \text{---} = 51$$

$$I_A = 0; \quad \text{---} = 0$$

Ce pentalaurate ainsi obtenu est certainement un mélange de divers pentalaurates, la fonction hydroxyle restée libre pouvant être selon les molécules en 2, 3, 4 ou 5; car étant donnée la méthode de préparation utilisée, les fonctions alcools primaires placées en bout de chaîne, en 1 et 6 sont obligatoirement estérifiées.

5° Esters partiels de mannitol

Pour montrer que l'échec dans la préparation des esters partiels de mannitol, par la méthode au chlorure d'acide en milieu pyridique, est uniquement dû à l'hétérogénéité du milieu réagissant, causé par l'insolubilité presque totale du mannitol dans la pyridine, nous avons fait deux essais en milieu homogène obtenu de la façon suivante :

TABLEAU III

	MANNITOL	CHLORURE DE LAUROYLE	PYRIDINE	CCl ₄	POIDS D'ESTERS ET D'ACIDES RECUEILLIS	I _s	I _{OH}	RENDEMENT CALCULÉ EN HEXA-ESTER
1.	0,73 g	10,9 g	27 g	100 cm ³	4,5 g	261	5	86 %
2.	1,99 g	11,2 g	32 g	200 cm ³	8 g	246	37	80 %

Résultats

L'hexalaurate de mannitol ainsi préparé, se présente sous forme d'une cire blanche facilement soluble dans les solvants organiques, sauf dans les alcools éthylique et méthylique. On peut le cristalliser dans l'acétone, dans le dioxane ou dans un mélange : deux volumes d'alcool pour un volume d'éther. Ses indices sont alors :

$$I_s = 265; \text{ théorique} = 263,$$

$$I_{OH} = 0; \quad \text{---} = 0,$$

$$I_A = 0; \quad \text{---} = 0.$$

B. — Pentalaurate de mannitol

Nous avons vu que l'estérification d'une molécule de mannitol, par six molécules de chlorure d'acide, s'arrête au stade du pentaester pour des causes d'empêchement stérique,

On ajoute à une quantité de pyridine déterminée, une quantité de mannitol telle qu'on ait une solution saturée; une fois le mannitol dissous, on ajoute à la solution une quantité de chlorure d'acide correspondant à la formation d'un ester déterminé. On refait une addition de mannitol identique à la première : il se dissout au fur et à mesure de la formation de l'ester. Quand la solution est à nouveau liquide, on ajoute la même quantité de chlorure d'acide, etc. Il faut noter le rythme des additions de mannitol et de chlorure d'acide, car au bout d'un certain temps, la pyridine est saturée de chlorure de pyridinium qui précipite, et la solution ne peut plus être limpide. La réaction est très lente et assez difficile à régler.

Exemple. — Dans 250 cm³ de pyridine pure et sèche, on ajoute 0,25 g de mannitol puis 0,3 cm³ de chlorure de lauroyle. Il faut toute une journée pour

faire réagir 7 g de mannitol avec 8,5 g de chlorure de lauroyle. On filtre les cristaux qui ont précipité. On les lave à l'alcool. On sépare ainsi du chlorure de pyridinium, 4 g de manitol non réagi. On libère les esters formés par neutralisation de la pyridine par de l'acide chlorhydrique concentré. On lave les esters à neutralité. On neutralise l'acide gras non réagi, soit 5 g. Donc les quantités de chlorure d'acide et de mannitol ayant réagi correspondent à peu près au monoester.

C'est ce que confirme l'analyse du produit séparé :

$$I_s = 143 \quad I_{OH} = 629 \quad Pf = 110^\circ C.$$

$$\text{Monoester (théor.) : } I_s = 153, I_{OH} = 769.$$

$$\text{Diesther (théor.) : } I_s = 205, I_{OH} = 362.$$

Une seconde expérience menée un peu plus rapidement donne un produit d'indices :

$$I_s = 184, \quad I_{OH} = 407. \quad Pf = 120^\circ C.$$

50 % de mannitol seulement avait réagi.

Ce mode opératoire est intéressant, pour prouver qu'il n'est pas impossible de préparer des esters partiels de mannitol, par action d'un chlorure d'acide en milieu pyridique, mais il est trop lent, et demande un réglage trop précis pour être d'une utilisation courante. Le rendement en acide gras fixé n'est d'ailleurs que de 58 %.

6° Conclusion

Cette étude nous a montré, que l'estérification du mannitol par les chlorures d'acide en milieu pyridique n'est utilisable que pour la préparation des hexa et des penta-esters de mannitol, et est à abandonner en ce qui concerne les esters peu substitués,

ceci en raison de la trop faible solubilité du mannitol dans la pyridine.

Le sorbitol étant plus soluble dans la pyridine que le mannitol (solubilité : environ 5 % à température ambiante), certains auteurs ont pu utiliser cette méthode pour préparer le monolaurate de sorbitol. Nous l'avons reprise non seulement pour préparer le monolaurate, mais aussi des mélanges d'esters plus substitués dont les indices se rapprochent de ceux des esters purs (voir p. 21).

Les difficultés rencontrées pour réaliser la synthèse des esters partiels de mannitol, nous ont amenés à étudier des méthodes de dégradation ménagée des esters complètement substitués :

Ces méthodes sont au nombre de quatre :

1° Saponification ménagée de l'hexalaurate de mannitol;

2° Transestérification de l'hexalaurate de mannitol en solution éther + alcool, en présence de traces de potasse ou d'éthylate de sodium;

3° Alcoololyse des esters complètement substitués par le mannitol en présence de poudre de zinc;

4° Hydrolyse des esters complètement substitués par l'eau en autoclave.

Aucune de ces méthodes ne nous a donné des rendements en esters partiels jugés suffisamment satisfaisants pour être utilisée dans la préparation des esters peu substitués d'hexitols, mais cependant elles nous ont permis de montrer que le mécanisme de dégradation des hexaesters était le même que celui des triglycérides, et la saponification ménagée de l'hexalaurate de mannitol nous a permis, en particulier, l'étude du mécanisme de la saponification des polyesters d'acide gras à longue chaîne par un excès de potasse alcoolique.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU MÉCANISME

DE LA SAPONIFICATION DES POLYESTERS D'ACIDE GRAS A LONGUE CHAÎNE PAR UN EXCÈS DE POTASSE ALCOOLIQUE

La réaction fondamentale de la chimie des corps gras est la saponification des graisses, base de l'industrie des savons, et du contrôle des matières grasses.

De façon générale, on peut la définir comme la dégradation des graisses en savon et glycérine,

sous l'influence d'une base forte potasse ou soude par exemple, en solution dans l'eau ou l'alcool.

Un certain nombre d'auteurs : Geitel (39), Lewkowitzch (40), Balbiano (41), Striter et Fanto (42), Wegscheider (43), Kremann (44), ont montré que la saponification en milieu aqueux des triglycérides se

fait par l'intermédiaire des di et monoglycérides.

D'autres auteurs : Kurtz (45), Toyama (46), Rowe (47), ont étudié la dégradation des triglycérides par l'alcool éthylique ou méthylique en présence de quantités croissantes de potasse agissant comme catalyseur d'alcoolyse. Cette réaction conduit à l'ester gras des alcools éthylique ou méthylique, et à la glycérine.

Connaissant ces deux séries de résultats, nous avons étudié la saponification des polyesters d'acide gras par un excès de potasse alcoolique, en phase homogène et à froid, en essayant :

— de séparer, par exemple, des mono et diesters dans le cas d'un triglycéride;

— de vérifier que, dans ce cas, la saponification n'est en quelque sorte qu'une alcoolyse en présence d'une énorme quantité de potasse jouant d'abord le rôle de catalyseur, puis de saponifiant.

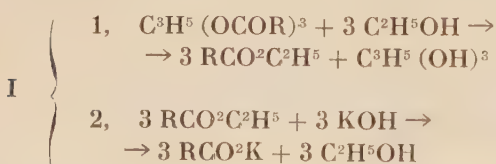
Une partie de notre démonstration repose sur la définition de l'indice de saponification que nous nous permettrons de rappeler ici, ainsi que celle de l'indice d'acide et de l'indice d'hydroxyle.

I_A = *Indice d'acide* = Nombre de milligrammes de potasse caustique, KOH, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre de un gramme de matière grasse séchée et purifiée (48).

I_S = *Indice de saponification* = Nombre de milligrammes de potasse caustique, KOH, nécessaire pour transformer en savon les acides gras et les glycérides d'un gramme de corps gras (48).

I_{OH} = *Indice d'hydroxyle* = Poids en milligramme de potasse caustique, KOH, nécessaire pour saturer l'acide acétique qui se combine par acétylation à un gramme de matière grasse (49).

Supposons que la saponification se fasse selon le schéma précédent, elle se traduit, pour un triglycéride, par les deux réactions suivantes :



Une série d'essais préliminaires nous ont montré que la réaction 1 était très rapide, et qu'en très peu de temps tout le glycéride était transformé en ester gras de l'alcool éthylique et en glycérine sans que l'on puisse séparer de mono ou de diglycérides. Supposons encore que cela soit vrai.

Lorsque les réactions 1 + 2 sont complètes, la quantité de potasse utilisée est la même que la saponification se fasse selon ce mécanisme ou directement.

Si l'on arrête la réaction au temps « t » tel qu'elle soit incomplète, la quantité de potasse alors utilisée et déterminée par titrage, est, pour une prise d'essai :

$$(n - n') \text{ } 0,56 \text{ mmg de KOH}$$

où n et n' sont respectivement les volumes d'acide chlorhydrique ayant servi à neutraliser le témoin et l'essai; 0 le titre de cet acide.

Si nos hypothèses sont justes et que l'on opère, par exemple sur de la trilaurine, il reste au temps « t » une quantité de laurate d'éthyle qui nécessiterait pour la saponifier :

$$p \times 244 \text{ mmg de potasse}$$

p étant le poids de laurate d'éthyle restant, et 244 l'indice de saponification théorique de ce même laurate d'éthyle, c'est-à-dire le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour en saponifier un gramme. L'indice de saponification véritable du polyester est donc :

$$I_S = \frac{(n - n') \text{ } 0,56 + 244 p}{m} \quad [a]$$

m = masse de la prise d'essai de polyester.

L'indice de saponification vrai est donc la somme de deux indices partiels :

$$I_{S_1} = \frac{(n - n') \text{ } 0,56}{m} \quad I_{S_2} = \frac{244 p}{m}$$

$$I_S = I_{S_1} + I_{S_2}$$

D'autre part, prenons toujours le cas de la trilaurine :

une mol. de trilaurine $\rightarrow$ 3 mol. de laurate d'éthyle,
638 g de trilaurine $\rightarrow$ 684 g de laurate d'éthyle,
 m g prise d'essai $\rightarrow$ 1,07 m g de laurate d'ét.

D'après le groupe de réaction I, la quantité de potasse utilisée pour saponifier $C^3H^5(OCOR)^3$ ou $3 RCO^2C^2H^5$ est identique, donc l'indice de saponification du laurate d'éthyle est donné par :

$$I_S = \frac{(n - n') \text{ } 0,56 + 244 p}{1,07 m} \quad [b]$$

Si le groupe de réactions I est juste, et qu'effectivement la vitesse de formation du laurate d'éthyle est très grande, les indices de saponification du laurate d'éthyle et de la trilaurine déterminés par

les formules [b] et [a], doivent être les mêmes que les indices déterminés expérimentalement, et les indices des esters recueillis doivent être ceux du laurate d'éthyle et non de glycérides, en particulier l'indice d'hydroxyle doit être nul.

A. — MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 250 cm³ on met :

2 g environ de polyester, pesé à la balance de précision;

40 cm³ de potasse alcoolique voisine de N/2 exactement mesurée;

40 cm³ de benzène pur et sec exactement mesuré.

On ajoute les 40 cm³ de benzène aux 2 g de polyester. On porte au bain d'eau, à 25 ou 30° C, selon les séries d'essais. On ajoute la potasse. On note l'heure exacte. On titre par de l'acide chlorhydrique voisin de N/2, au bout d'un temps déterminé. On décante la phase benzénique avec soin. On rince trois fois avec 100 cm³ d'eau en tout, pour éliminer le savon émulsionné. On sèche sur sulfate de soude anhydre. On prélève alors avec une pipette à deux traits 25 cm³ de la solution benzénique qu'on verse dans un ballon taré. On évapore doucement

le benzène au bain d'eau. On termine l'évaporation sous pression réduite, jusqu'à ce que le poids du ballon soit constant. En ramenant la quantité d'ester ainsi recueillie et tarée à 40 cm³, on a « p ». On en détermine ensuite expérimentalement les indices de saponification et d'hydroxyle. On fait en même temps un essai à blanc qui sert de témoin, exactement comme pour la détermination d'un indice de saponification ordinaire.

Nous avons fait trois séries d'essais sur la trilaurine, la tristéarine et l'hexalaurate de mannitol, tous trois étaient purs à 90 % environ. Les impuretés étaient des esters non complètement substitués d'où un léger indice d'hydroxyle, qui nous permet d'affirmer avec plus de force qu'il y a eu alcoolysé puisque l'indice d'hydroxyle des produits récupérés est nul. L'ensemble des résultats vérifie les données théoriques aux erreurs d'expérience près (tableau IV) (courbes 1 et 2).

En particulier la détermination de « p » peut donner lieu à d'assez grands écarts (6 à 7 unités), car il est assez difficile d'évaporer le benzène, sans entraîner un peu d'ester. C'est pourquoi on a des résultats un peu faibles pour les esters lauriques plus volatils que les esters stéariques. Pour la trilaurine et la tristéarine, l'indice d'hydroxyle est

TABLEAU IV. — Résultats

	TEMPS	I _{s1}	PRODUIT RÉCUPÉRÉ PAR GRAMME DE PRISE D'ESSAI	I _{s2}	I _{sT}	I _s PRODUIT RÉCUPÉRÉ	I _{OH} PRODUIT RÉCUPÉRÉ	I _s CALCULÉ DU PRODUIT RÉCUPÉRÉ
Trilaurine. I _s = 266. I _{OH} = 42. Courbe : 1.	5 mn	30,8	0,949 g	231,5	262,3	239	0	245
	15 mn	57,5	0,793 g	193,4	250,9	243	0	234
	25 mn	79	0,720 g	175,6	254,6	236	9	238
	1 h	161	0,372 g	90,7	251,7	249	0	235
Laurate d'éthyle. I _s théor. = 244.	1 h 1/2	189	0,220 g	53,6	242,6	247	0	227
	2 h	210	0,195 g	47,5	257,5	245	0	240
Tristéarine. I _s = 189. I _{OH} = 43. Courbe 2.	5 mn	25,4	0,881 g	157,6	183	177	0	174
	15 mn	52,2	0,773 g	138	190	174	0	180
	25 mn	70,9	0,697 g	124	195	186	0	185
	1 h	123	0,399 g	71	194	188	0	184
Stéarate d'éthyle. I _s théor. = 179.	1 h 1/2	149	0,284 g	40	189	180	0	179
	2 h	164	0,205 g	36	200	182	0	190
Hexalaurate de mannitol. I _s théor. = 263. I _{OH} = 28.	5 mn	26,8	0,916 g	223,5	252,3	239	9	234
	15 mn	42,9	0,850 g	207,4	250,3	226	8	234
	25 mn	73	0,749 g	182,7	255,7	236	9	239

à peu près constamment nul, ce qui prouve que la transestérification est complète avant les cinq premières minutes de réaction. La transestérification de l'hexalaurate de mannitol est moins complète pour la même durée de réaction. Cela est peut-être dû au fait qu'il est insoluble dans l'alcool.

Pour confirmer ces résultats, nous avons fait deux autres séries d'essais.

B. — ESSAIS SELON LA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION, CODIFIÉE DANS LES NORMES FRANÇAISES A.F.N.O.R. (juin 1948).

1° Essai sur la trilaurine

Le mode opératoire diffère peu du précédent, seules les concentrations ont changé :

Dans un ballon de 250 cm³ on met :

2 g de trilaurine,

25 cm³ de potasse alcoolique voisine de N/2.

On opère à température ambiante, c'est-à-dire 25°. On fait en même temps un essai à blanc. La dissolution de la trilaurine dans la potasse alcoolique demande cinq minutes. On est donc en phase homogène. On laisse alors réagir pendant dix minutes. On titre la potasse restante par de l'acide chlorhydrique voisin de N/2. On extrait les produits organiques par 40 cm³ de benzène exactement mesuré. Le mode opératoire est ensuite identique à celui utilisé précédemment.

TABLEAU V. — Résultats

Is ₁	Is ₂	Is _T	IS EXPÉRIMENTAL DU PRODUIT RÉCUPÉRÉ	IS CALCULÉ DU PRODUIT RÉCUPÉRÉ	
99	158	257	247	240	t° = 25° C

Ces résultats montrent que nous avons encore eu une transestérification, bien que la concentration en ester soit plus grande que précédemment, sans toutefois détruire l'homogénéité du milieu saponifiant (tableau V).

2° Essai sur l'huile de palmiste

Nous avons traité de même 200 g d'huile de palmiste pour obtenir une certaine quantité de ce que nous pensons être des esters éthyliques des acides gras de l'huile de palmiste, afin de pouvoir les hydrolyser ou les distiller et vérifier ainsi leur composition.

Mode opératoire

a) Saponification :

- Huile de palmiste 200 g.

- Potasse alcoolique voisine de N/2 : 2,500 l.

Dans un ballon de trois litres, on met 200 g d'huile de palmiste et 1,500 l d'alcool éthylique. Dans un ballon de cinq litres, on prépare un litre de solution alcoolique de potasse telle que la solu-

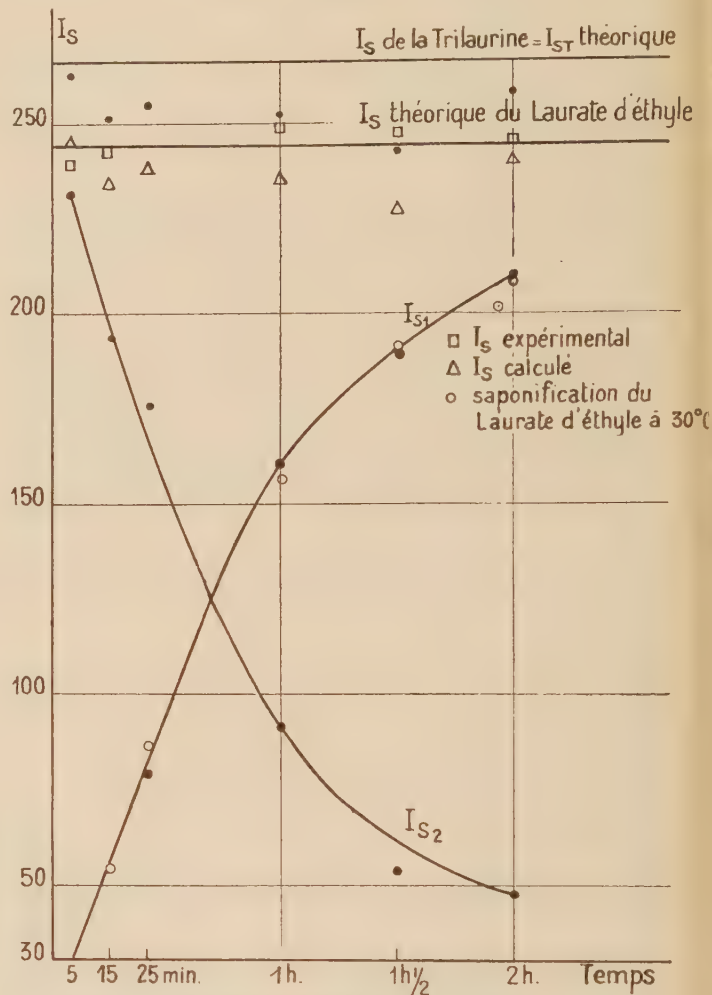


FIG. 1. — Trilaurine. Saponification ménagée à 30° C.

tion finale soit environ N/2. L'huile ne se dissout pas complètement. On chauffe chacun des ballons au bain-marie à 33°. On verse alors le mélange huile de palmiste-alcool dans la solution de potasse alcoolique. On agite. La solution devient immédiatement limpide et homogène. On maintient pendant vingt minutes à 33°. On neutralise par un petit excès d'acide chlorhydrique dilué. On met dans deux ampoules à décantation de cinq litres. On ajoute cinq litres d'eau. On extrait les produits organiques à l'éther. On lave la phase éther à

neutralité. On la sèche. On l'évapore. On recueille une huile d'odeur fruitée.

b) *Hydrolyse*. — On prend 5 g de cette huile. On l'hydrolyse en autoclave par un cm³ d'eau, soit 20 % pendant cinq heures à 280° C. On obtient une phase huileuse et une phase aqueuse que l'on sépare.

c) *Distillation*. — On distille sous 4 mm/Hg une autre portion de l'huile fruitée recueillie. Elle distille entièrement à une température inférieure à 180°. Les glycérides distillant dans ces conditions à température supérieure, la transestérification a donc été complète en moins de vingt minutes, ce qui est encore confirmé par la valeur des indices du distillat, qui est égale à celle trouvée avant distillation.

TABLEAU VI. — Résultats

	I _A	I _S	I _{OH}
Huile de palmiste avant saponification ménagée	19	263	0
Huile de palmiste après saponification ménagée	5	232	0
Huile de palmiste saponifiée et hydrolysée :			
Phase huileuse	73	240	0
Phase aqueuse	l'évaporation ne donne aucun résidu glycérineux ni d'aucune sorte.		
Huile de palmiste saponifiée et distillée sous 4 mm/Hg sans résidus à t° = 180° C.	5	230	0

L'indice d'hydroxyle de l'huile de palmiste après saponification ménagée étant nul, il ne s'est pas formé de mono ou diglycérides. L'hydrolyse du produit obtenu après transestérification ne donne pas de résidus glycérineux dans la phase aqueuse, et l'indice d'hydroxyle de la phase huileuse est nul, ce n'est donc pas un glycéride (tableau VI).

Si ce produit est l'ester éthylique des acides gras de l'huile de palmiste, son indice de saponification I_S = 232 trouvé expérimentalement doit correspondre à l'indice de saponification des esters éthyliques des acides gras de l'huile de palmiste, calculé à partir des indices caractéristiques de l'huile dont on est parti.

1° Masse moléculaire moyenne des triglycérides composant l'huile de palmiste : M = 688;

2° Masse moléculaire moyenne des esters éthy-

liques correspondant aux glycérides de l'huile de palmiste : M = 245;

3° Indice de saponification théorique des esters éthyliques des acides gras de l'huile de palmiste : I_S = 229.

Indice expérimental du produit extrait après saponification ménagée : 232 — 5 = 227.

Conclusion. — Nous avons donc eu une transestérification.

C. — COURBE DE SAPONIFICATION DU LAURATE D'ÉTHYLE ET DU STÉARATE D'ÉTHYLE EN FONCTION DU TEMPS.

Nous avons tracé la courbe de variation de l'indice de saponification du laurate d'éthyle (voir courbe 1) et du stéarate d'éthyle (voir courbe 2) en fonction du temps.

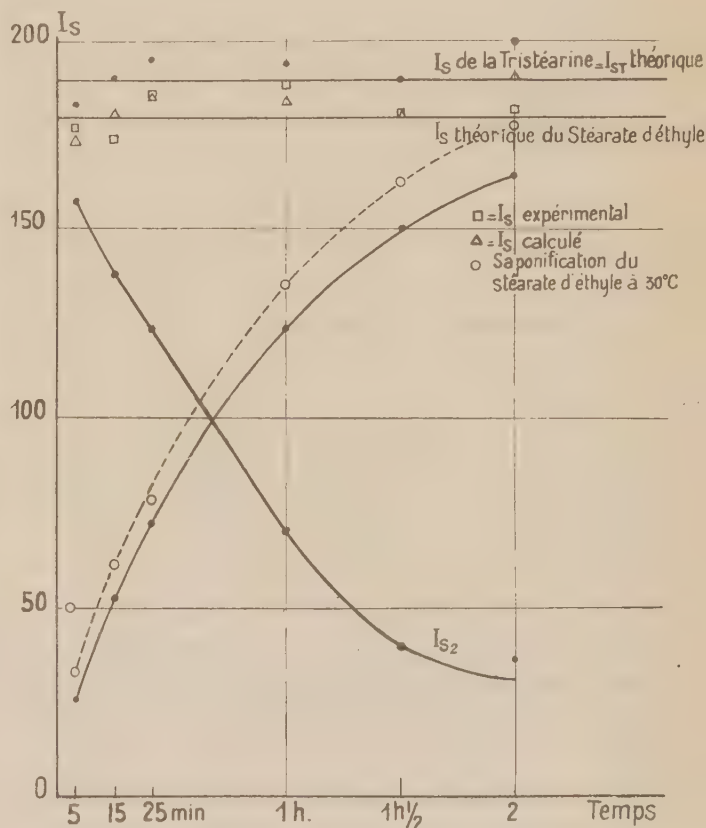


Fig. 2. — Tristéarine. Saponification ménagée à 30° C.

Ces courbes correspondent presque exactement aux courbes de variations de I_{S1} en fonction du temps, tracées dans les mêmes conditions, pour la trilaurine et la tristéarine. Ce qui confirme les résultats précédents.

CONCLUSION. — Cet ensemble de résultats nous permet de préciser le mécanisme de la saponification d'un polyester d'acide gras à longue chaîne, par la potasse alcoolique, en phase homogène et à froid.

Cette saponification se fait en deux temps :

— D'abord une alcoolyse très rapide du polyester, avec formation d'esters gras de l'alcool ser-

vant de solvant. Puis, une saponification lente des esters ainsi formés.

— Nous n'avons pas pu séparer d'esters partiels du polyalcool, l'alcoolyse étant trop rapide.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par les auteurs cités au début de cet article.

Après cette étude nous avons essayé de préparer les esters partiels d'hexitols par synthèse directe à partir des acides gras ou de leurs dérivés.

TROISIÈME PARTIE

SYNTHÈSE DIRECTE DES ESTERS PARTIELS D'HEXITOLS ET D'ACIDES GRAS

1. — Action directe de l'acide laurique sur le mannitol en présence d'acide p-toluène sulfonique.

Les acides sulfoniques ont été très largement utilisés comme catalyseurs d'estérification, en particulier pour la glycérine et les acides gras (50) (51).

Nous avons essayé d'utiliser l'acide p-toluène sulfonique pour l'estérification du mannitol par les acides gras.

Mode opératoire. — On met dans un ballon l'acide laurique, le mannitol et l'acide p-toluène

sulfonique en quantités déterminées. On chauffe à 120° environ, sous une pression de 120 mm/Hg, pendant un temps « t » qui varie selon les essais. Au début la réaction est très vive, il y a dégagement d'eau. On extrait, la masse ainsi obtenue, à l'éther. On lave à neutralité pour éliminer l'acide sulfonique. On sèche. On évapore. On détermine les indices.

Résultats (tableau VII). — 1° Des dosages de soufre selon la méthode de Pringsheim (52), ont montré que jamais il ne restait d'acide sulfonique fixé sur le mannitol.

TABEAU VII

	Acide laurique	Acide p-toluène sulfonique	Mannitol	t°C	PRESSION mm/Hg	Temps
1	1/20° de mol.	1/40° de mol.	1/20° de mol.	170°	20 mm	1 h 1/2
2	» »	» »	» »	135°	»	1 h
3	1/40° de mol.	1/80° de mol.	1/40° de mol.	105°	»	1 h
4	1/40° de mol.	» »	» »	120°	»	1 h 1/2
5	1/80° de mol.	» »	» »	120°	»	1 h 1/2
6	1/40° de mol.	1/480° de mol.	1/40° de mol.	125°	»	1 h 1/2
7	1/50° de mol.	1/50° de mol.	1/200° de mol.	125°	50 mm	1 h 1/2

	Is	Is	Is	Is théorique correspondant à Is expérimental	POIDS de la phase éther	POIDS du mannitol non réagi
1	CHARBON					
2	0	184	100	560		
3	6	146	140	769	4,5 g	
4	5	239	140	165	6 g	1 g
5	4	207	192	360	3 g	0,6 g
6	94	155	28	750	5,5 g	3,8 g
7	71	188	17	470	4 g	

2° Sauf dans le cas des expériences 6 et 7, où la proportion de mannitol ou d'acide sulfonique a été considérablement diminuée, tout l'acide laurique est fixé sur le mannitol ($I_A = 0$).

3° L'acide p-toluène sulfonique est non seulement un excellent catalyseur d'estérification, mais aussi d'étheroxydation (53) (54) (55); or nous avons noté au début de cet exposé que le mannitol donnait facilement des étheroxydes internes, si bien que les esters obtenus sont des esters d'étheroxydes de mannitol.

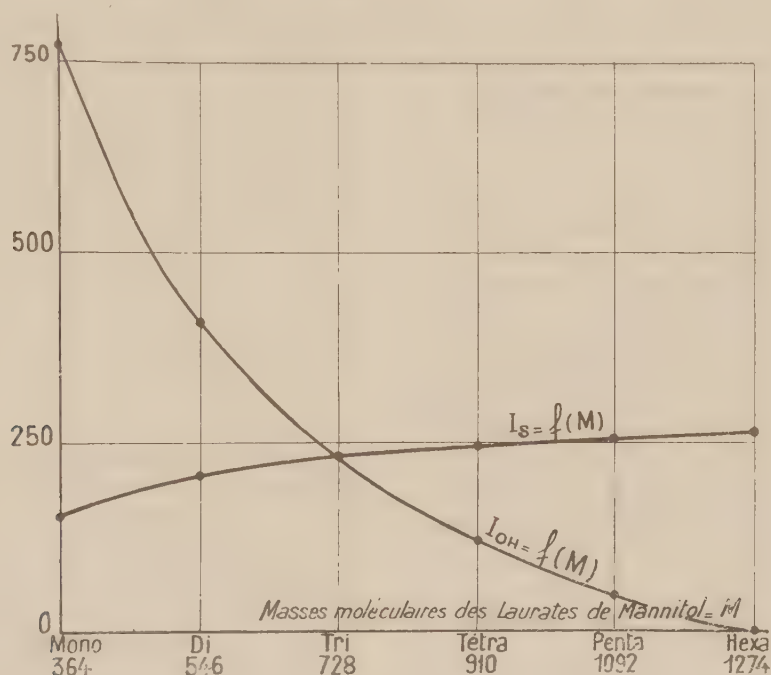
Les indices d'hydroxyle et de saponification ne se correspondent pas comme ils devraient le faire s'il s'agissait d'esters de mannitol. Nous avons déterminé, graphiquement, l'indice d'hydroxyle des

il semble que nous pouvons affirmer que l'essai (4) a donné des esters d'isomannide.

Conclusion. — Cette méthode ne nous a pas donné d'esters de mannitol, mais présente un certain intérêt pour la fabrication d'esters d'étheroxydes de mannitol; elle est rapide et bon marché, et les esters ainsi obtenus sont de bons émulsionnants, d'ailleurs fabriqués industriellement selon d'autres procédés.

II. -- Estérification directe du mannitol par l'acide laurique en autoclave

C'est la plus vieille méthode utilisée, pour préparer des esters de polyalcools. Berthelot (4), en



Variations de I_s et I_{OH} en fonction de la masse moléculaire des laurates de mannitol.

esters de mannitol correspondant aux indices de saponification trouvés expérimentalement. La valeur de ces indices d'hydroxyle est différente de celle des indices d'hydroxyle expérimentaux. (Voir courbes théoriques I_s et $I_{OH} = f(M)$, p. 17.)

De plus nous avons hydrolysé en autoclave, avec 20 % d'eau, l'ester préparé lors de l'essai (4). Le produit obtenu, par évaporation de la phase aqueuse après hydrolyse, a pour indices :

$$I_{OH} = 742. \quad I_s = 62. \quad I_A = 0.$$

L'indice d'hydroxyle théorique de l'isomannide étant :

$$I_{OH} = 767. \quad I_s = 0. \quad I_A = 0,$$

1854, essayait de préparer des esters de mannitol, par action directe des acides gras sur le mannitol, en tube scellé. L'expérience durait 15 à 20 heures à 200-260°. En fait, il obtint surtout des esters d'hexitans.

Mode opératoire. — Nous avons fait un essai comme suit :

2,5 g d'acide laurique,

2,5 g de mannitol, soit un léger excès sur la quantité correspondant à la formation du monoester.

On laisse dans l'autoclave pendant deux heures à 260°. On refroidit rapidement les produits de la réaction. On les reprend par l'éther et par l'eau.

Résultats. — Environ 35 % d'acide n'ont pas réagi, et on obtient des mélanges de différents esters mal définis. Mais il est évident que, pour la fabrication de mélange d'esters, cette méthode est la meilleure (tableau VIII).

TABLEAU VIII

	I _A	I _S	I _{OH}
Produit soluble dans l'éther....	98	261	127
Produit relargué dans l'éther...	0	98	1 233
Résidu après évaporation de la phase aqueuse.....	0	50	1 664

Elle est très simple. Les matières premières ne demandent aucune préparation spéciale, et la purification des produits fabriqués est rapide. Mais nous nous adresserons à une autre méthode pour préparer des esters purs.

III. — Préparation et estérification des dérivés protégés du mannitol

Toutes les méthodes, que nous avons utilisées jusqu'ici pour estérifier le mannitol par les acides gras, ne peuvent nous donner avec certitude un ester déterminé. Chaque groupe hydroxyle d'une molécule de mannitol possède une chance d'être estérifié presque égale à celle de ses voisins.

Il faut donc préparer des dérivés définis du mannitol, mettant en jeu certains groupements hydroxyles bien déterminés, puis estérifier par les acides gras les hydroxyles restés libres, et enfin libérer les hydroxyles primitivement protégés.

Un certain nombre de méthodes de ce type ont été mises au point pour la préparation des mono, et des diglycérides ayant une structure parfaitement définie (56) (57).

Celle qui nous a semblé le mieux s'appliquer au mannitol est la préparation du dérivé isopropylidénique du polyalcool, puis son estérification par les hallogénures d'acides gras en présence d'amine tertiaire.

En particulier, on prépare facilement le 1,2-5,6 diacétone-mannitol.

1° Préparation du 1, 2-5, 6 diacétone-mannitol. — Nous avons utilisé la méthode décrite par Erich Baer (58), dans laquelle on fait agir l'acétone sur le mannitol, en présence de chlorure de zinc.

Le rendement en mannitol transformé est de 30 %. Le point de fusion du produit ainsi obtenu est de 117-119° (Pf = 122° C pour le produit pur),

ce qui est une pureté suffisante pour son utilisation ultérieure. Le 1,2-5,6 diacétone-mannitol se présente sous forme d'un enchevêtrement d'aiguilles cotonneuses; il se dissout très facilement dans la pyridine.

2° Estérification du 1, 2-5, 6 diacétone-mannitol par le chlorure de lauroyle en milieu pyridique. —

On fait une solution à 40 % de 1,2-5,6 diacétone-mannitol dans la pyridine. On agite énergiquement, et on ajoute goutte à goutte, dans des conditions anhydres, du chlorure de lauroyle, à raison de deux molécules de chlorure de lauroyle plus un excès de 10 %, pour une molécule de 1,2-5,6 diacétone-mannitol.

Il ne faut pas que la température du mélange réactionnel s'élève au-dessus de la température ambiante. A la fin de la réaction, le mélange devient violet. On libère l'ester ainsi préparé, par addition à une solution d'acide chlorhydrique. On épuise cette solution à l'éther, on lave, sèche et distille. On obtient avec un rendement de 95 % une huile visqueuse de couleur ambre dont les indices sont :

$$I_S = 195. \quad I_{OH} = 0. \quad I_A = 10.$$

Les indices théoriques du 1,2-5,6 diacétone, 3,4 dilaurate de mannitol sont :

$$I_S = 179. \quad I_{OH} = 0. \quad I_A = 0.$$

Le produit ainsi obtenu est donc bien le 1,2-5,6 diacétone 3,4 dilaurate de mannitol souillé d'un peu d'acide laurique.

3° Hydrolyse du 1, 2-5, 6 diacétone 3, 4 dilaurate de mannitol. — On hydrolyse alors, les groupements isopropylidéniques, par de l'acide chlorhydrique concentré, à — 20° C, selon la méthode, indiquée par Averill, pour les dérivés isopropylidéniques de la glycérine (59).

Une fois l'hydrolyse terminée, on ajoute à la solution environ la moitié de son volume d'éther. Le dilaurate se relargue dans l'éther à l'état d'émulsion. On peut ainsi le laver facilement par décantation jusqu'à neutralité. Lorsque les eaux de lavage se rapprochent de la neutralité, on doit utiliser de l'eau salée pour éviter les émulsions. On filtre l'éther et on rince plusieurs fois le filtrat avec de l'éther propre. On termine la filtration sous pression. On sèche le produit ainsi obtenu. Le rendement en ester est alors de 50 %. Les indices sont :

$$I_S = 202. \quad I_A = 5. \quad I_{OH} = 354 \text{ ou plus,}$$

il est difficile à déterminer et varie avec le temps de réaction.

Indice théorique du dilaurate de mannitol :

$$I_s = 205. \quad I_A = 0. \quad I_{OH} = 410.$$

Donc nous avons bien préparé un dilaurate de mannitol.

Cet ester ne dévie pas la lumière polarisée, ce qui prouve que les chaînons acides se sont fixés de telle sorte que, la molécule d'ester possède les mêmes axes de symétrie, que la molécule de mannitol. Donc, ou bien les radicaux acides sont bien restés en 3-4, ou bien il y a eu migration symétriquement en 2-5 ou en 1-6. Ce qui semble peu probable.

Conclusions. — De même que pour la glycérine, l'estérification d'un dérivé protégé d'un hexitol, est la meilleure méthode pour obtenir un ester déterminé avec le plus de certitude. Le rendement en ester final est bon, si l'on tient compte du nombre d'opérations nécessaires pour l'obtenir. Cette méthode est peut-être un peu longue, mais ne présente aucune difficulté. Elle fait partie de celles que nous retiendrons pour la préparation des esters partiels d'hexitols.

IV. — *Alcoolyse du laurate de méthyle par le mannitol en solution dans le phénol et en présence de traces de soude.*

Nous avons essayé de préparer le monolaurate de mannitol selon la méthode utilisée par J. Ross (62) et ses collaborateurs, et étudiée auparavant par Hidditch et Rigg (60) pour la préparation des monoglycérides. Cette méthode consiste à faire réagir du laurate de méthyle dilué dans du phénol, sur un énorme excès de glycérine, en présence de traces de soude pure. La glycérine forme une phase non miscible au mélange phénol-laurate de méthyle. Pour faciliter la réaction, on opère en présence d'un courant d'azote. D'où trois avantages :

- Le produit goudronne moins.
- L'alcool s'élimine plus facilement.
- Les deux phases s'interpénètrent mieux.

Cette méthode nous a semblée très intéressante du fait que nous avons trouvé, que le mannitol et le sorbitol étaient solubles dans le phénol, dans certaines conditions de température et de concentration (mannitol environ 40 % à 120°; sorbitol environ 50 % à 30°).

Mode opératoire. — Il y a trois opérations principales, plus deux opérations pour la récupération des esters autres que le monolaurate, et du mannitol.

1° *Alcoolyse.* — Dans un ballon à trois tubulures, relié à un réfrigérant, et muni d'un tube fin et recourbé pour l'arrivée de l'azote, et d'un thermomètre, on met du phénol raffiné. On chauffe jusqu'à 140°. On ajoute alors le mannitol, et on commence à envoyer doucement de l'azote de façon à ne pas entraîner de phénol dans le réfrigérant. Quand le mannitol est complètement dissous, on ajoute la soude, qu'on a pris soin de pulvériser au mortier. Dès qu'elle est dissoute, on ajoute le laurate de méthyle. Si la température et le débit d'azote sont bien réglés, on recueille dans une éprouvette graduée, un mélange d'alcool méthylique et d'un peu de phénol. La réaction est terminée quand on a recueilli le volume d'alcool correspondant au laurate de méthyle, plus un excès de 20 % pour le phénol entraîné ($t. eb/760$ du phénol = 181° C).

2° *Elimination et récupération du phénol.* — On transvase le produit ainsi obtenu dans un ballon de Claisen. On lui ajoute de l'acide acétique, une fois et demie la quantité nécessaire pour neutraliser la soude. On agite bien. Puis on distille sous vide de 20 mm/Hg, à 90° environ. On sépare une première fraction de phénol qui contient l'acide acétique en excès. Ce qui distille ensuite est du phénol pur dont on peut se réserver. On recueille tout le phénol à moins de 5 % près.

Le résidu est repris par l'eau chaude jusqu'à obtenir une solution visqueuse et moussante.

3° *Séparation du monolaurate.* — On transvase la solution précédente dans une ampoule à décanter. On laisse refroidir. On ajoute un volume égal d'éther et quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On agite. Immédiatement, il se forme des micelles énormes qui viennent se relarguer dans la phase éther, et gonflent bientôt pour donner un gèle granuleux. On décante la phase aqueuse, que l'on met de côté pour la récupération de l'hexitol en excès. Les dernières eaux de lavage sont additionnées de sel, pour activer la décantation. On filtre sous pression, l'éther et un peu d'eau entraînée dans le gel. On recueille le produit ainsi séparé, on l'agite énergiquement dans un ballon avec trois fois son volume d'éther. On filtre à nouveau. On recommence ce lavage et cette filtration, jusqu'à ce que l'éther filtrée soit presque incolore. On filtre une dernière fois soigneusement. On laisse sécher.

Ce produit est du monolaurate de mannitol ou de sorbitol à 90 % de pureté. Les 10 % d'impuretés sont du dilaurate.

4° *Récupération des produits dissous dans l'éther.* — On rassemble l'éther provenant du relarguage et des lavages successifs du monolaurate.

On laisse décanter l'eau qui lui est mélangée. On le sèche sur sulfate de soude. On le distille. Il reste un résidu sirupeux auquel on ajoute son volume d'alcool. On dissout à l'ébullition. On laisse cristalliser. On obtient ainsi un mélange de di et de triester. Le résidu alcoolique est recristallisé à -30°C , en prenant soin de filtrer le produit séparé, à cette température. On obtient alors un mélange d'esters voisins du tri et du tétraester.

5° *Récupération du mannitol.* — On distille l'éther contenu dans la phase aqueuse séparée précédemment (parag. 3), puis on évapore l'eau à l'ébullition, jusqu'à ce que le volume de la solution soit environ le double de celui de l'hexitol mis en excès. On laisse cristalliser. On filtre. On lave sur filtre avec de l'alcool méthylique jusqu'à neutralité, ce qui est très rapide. On récupère encore de l'hexitol, dans le filtrat aqueux et dans le filtrat alcoolique. On le purifie par lavage à l'alcool méthylique de même que le premier précipité cristallin.

Résultats. — Nous avons étudié l'effet de trois facteurs sur la réaction (tableau IX) :

1° *Influence produite sur le rendement par le rapport des quantités de laurate de méthyle et de*

2° *Influence du courant d'azote.* — Le réglage de la vitesse du courant d'azote a une grosse importance pour la marche de la réaction. Nous avons constaté qu'un courant trop rapide entraîne non seulement des vapeurs de phénol, mais aussi du laurate de méthyle. C'est ainsi que lors d'un essai où le courant gazeux avait été trop rapide, nous avons recueilli par distillation, en même temps que le phénol, une huile, qui lavée à l'eau chaude, jusqu'à élimination du phénol, puis séchée, avait pour indices :

$$I_s = 280. \quad I_{OH} = 24.$$

De plus son odeur était très nettement celle du laurate et du caprate de méthyle.

Un courant gazeux trop lent ne facilite plus l'élimination de l'alcool méthylique libéré.

3° *Influence de la quantité de catalyseur.* — Le catalyseur employé est de la soude pure en pastille. On sait que c'est un excellent catalyseur d'alcoolyse.

L'augmentation de la quantité de catalyseur, depuis 5 % (essais 1, 2, 3) jusqu'à une fois et demie (essai 8) la quantité nécessaire pour saponifier tout le laurate de méthyle, ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur la nature et la quantité des esters recueillis. Cependant lorsqu'on ne met pas

TABLEAU IX

	LAURATE DE MÉTHYLE	MANNITOL	PHÉNOL	SOUDE	TEMPS	°C	PHASE INSOLUBLE DANS L'ÉTHER				PHASE SOLUBLE DANS L'ÉTHER ET RECRISTALLISÉE		
							P IDS	I _A	I _S	I _{OH}	I _A	I _S	I _{OH}
1	12,5 g	25 g	25 g	0,1 g	4 h	200°	7 g	0	163	737	0	234	297
2	12,5 g	12,5 g	25 g	0,1 g	4 h	200°	1 g	0	185	744	0	206	395
3	12,5 g	35 g	25 g	0,1 g	4 h	200°	3 g	0	123	682	0	199	368
8	11 g	18 g	25 g	3 g	5 mn	170°	3 g	22	168	672			
10	105 g	172 g	500 g	2 g	3 h	170°	60 g	0	161	745	0	237	318

mannitol. — Lors de nos premiers essais, nous nous sommes efforcé de déterminer l'excès de mannitol nécessaire, pour obtenir du monolaurate de mannitol.

D'après ces résultats, la proportion de deux molécules de mannitol pour une de laurate de méthyle nous donne un rendement moyen de 30 % de monoester, pour une dépense de mannitol qui n'est pas trop excessive. C'est celle que nous retiendrons.

du tout de catalyseur, on ne recueille, au bout de quatre heures de réaction, qu'un mélange de laurate de méthyle et de très peu d'esters de mannitol ($I_s = 228$, $I_{OH} = 108$), tandis qu'en présence d'un excès de soude (essai 8) l'alcoolyse est complète en cinq minutes.

La vitesse d'alcoolyse est fonction croissante de la concentration en soude.

La quantité de catalyseur a donc de l'influence sur la rapidité de la réaction; en principe on a

intérêt à mettre beaucoup de soude, en pratique il vaut mieux ne pas en mettre trop, pour que les esters ne soient pas souillés d'un peu de savon, qu'il est difficile d'éliminer, et pour que la réaction soit suffisamment lente pour être parfaitement réglée.

Pour la préparation de quantité plus importante de laurate de mannitol ou de sorbitol, nous avons utilisé 10 % de soude, la réaction demande alors environ trois heures.

Ces résultats semblent en accord avec ceux trouvés par Bailey (61) dans l'étude de la formation des mono, di, et tri-glycérides, par une méthode analogue.

Conclusion. — Cette méthode est évidemment la seule qui nous ait permis d'obtenir directement des esters de mannitol peu substitués, et en particulier du monoester presque pur, avec un rendement de 100 % en acide gras et voisin de 100 % en mannitol. La seule difficulté est l'élimination complète du

phénol, sans dégradation des esters. La distillation sous vide semble être une solution satisfaisante. Hilditch et Rigg d'une part, Bailey et Feuge de l'autre (60) (61), ont rencontré les mêmes difficultés lors de la fabrication des mono et des diglycérides en solution phénolique. Ils indiquent que l'entraînement du phénol à la vapeur d'eau change un peu le pourcentage de mono et de diglycérides. En ce qui concerne le sorbitol et le mannitol, l'insolubilité presque totale des monolaurates dans l'éther, et la facilité avec laquelle ils s'y relarguent, facilitent beaucoup les purifications.

Nous avons donc mis au point, une méthode relativement simple, qui nous permet de préparer des monolaurates d'hexitols, et des mélanges de di et trilaurates.

Comme nous l'avions prévu, cette synthèse n'a été possible que grâce à la découverte d'un solvant, capable de dissoudre à la fois l'ester gras et le polyalcool.

Schéma et bilan d'une de ces alcoolyses

Phénol	500 g	} 3 h à 170-180° sous N ² → 25 cm ³ alcool éthylique + un peu de phénol.
Mannitol	172 g	
Laurate de méthyle.	105 g	
		Distillation sous 20 mm/Hg → { 490 g de phénol
		Residu de la distillation = 262 g.

Dissolution dans l'eau et addition d'éther

1° Phase relarguée dans l'éther :

Monolaurate = 60 g, soit 30 % de rendement.
 $I_s = 161$, $I_{OH} = 745$ (théor. : 154 et 769).

2° Phase soluble dans l'éther :

Mélange de di et triester	}	1 ^{re} cristallisation dans l'alcool → 10 g ester
I_s théorique :		$I_{OH} = 318$, $I_s = 237$
Di = 205.	}	2 ^e cristallisation dans l'alcool → 25 g ester
Tri = 230.		$I_{OH} = 330$, $I_s = 195$.
I_{OH} théorique :		
Di = 410.		
Tri = 230.		

3° Phase aqueuse → par évaporation : Mannitol

Après purification, on en recueille 50 g (théor. : 86). $I_{OH} = 1\ 810$ (théor. : 1 846).

V. — Réestérification des monoesters par le chlorure de lauroyle en milieu pyridique.

Le monolaurate de mannitol est soluble dans la pyridine à raison d'environ 20 % à température ambiante. Il nous a donc été possible de le réesté-

rifier par le chlorure de lauroyle en milieu pyridique, et homogène, selon la méthode décrite dans la première partie de ce travail.

Nous avons obtenu ainsi des mélanges d'esters plus substitués dont les indices sont voisins de ceux des esters purs,

Par exemple, on peut fabriquer en une seule fois, à partir du monolaurate de mannitol, une série de produits voisins des di, tri et tétralaurates.

Mode opératoire. — On prend 1/20° de molécule de monolaurate (18,2 g) d'indices voisins des indices théoriques. On le dissout dans la pyridine, de façon à obtenir une solution à 10 % soit 182 cm³. On lui ajoute goutte à goutte, dans des conditions anhydres et en agitant énergiquement, 1/20° de molécule de chlorure de lauroyle (d # 0,8) plus un excès de 5 % pour les pertes par hydrolyse et autres (11,3 g). On agite jusqu'à ce que le temps global de réaction soit de une heure. On prélève alors la moitié de la solution, soit :

$$\frac{182 + \frac{11,3}{0,8}}{2} = 98 \text{ cm}^3.$$

Ces 98 cm³ contiennent en principe 1/40° de molécule de dilaurate. De même il reste dans le ballon à réaction 1/40° de molécule de dilaurate, soit 13 g. On lui ajoute : 130 — 98 = 32 cm³ de pyridine, pour obtenir une solution de dilaurate à 10 %, dans laquelle on verse, goutte à goutte, 1/40° de molécule de chlorure de lauroyle, plus un excès de 5 % soit 5,6 g. On opère exactement comme pour la première addition. Au bout d'une heure, on extrait encore la moitié de la solution, soit 68 cm³.

Ces 68 cm³ contiennent 1/80° de molécule de trilaurate. On ajoute au 1/80° de molécule de trilaurate resté dans le ballon à réaction, 1/80° de molécule de chlorure de lauroyle et 29 cm³ de pyridine, pour que la solution reste à 10 %.

Le résultat de cette dernière réaction donne 1/80° de molécule de tétralaurate de mannitol, soit 11 g.

On libère chaque ester par action d'une solution diluée d'acide sulfurique.

Les rendements en esters bruts sont pour ainsi dire quantitatifs.

On les purifie par lavage à l'eau sur filtre jusqu'à neutralité, puis, on les relargue ou dissout dans l'éther selon leur degré de substitution. On neutralise l'acide gras en excès par de la potasse diluée en quantité presque exacte, puis on lave à neutralité. Il ne reste plus qu'à éliminer l'éther pour obtenir la série des laurates.

On opère de même pour préparer les esters de sorbitol, soit directement à partir d'une solution à 5 % de sorbitol dans la pyridine, soit d'une solution à 10 % de monolaurate de sorbitol, préparé par la méthode au phénol.

Résultats. — Si on veut avoir de bons résultats, il faut :

1° utiliser du chlorure d'acide fraîchement préparé et purifié;

2° peser avec précision le monolaurate et le chlorure d'acide, en tenant compte des indices du monolaurate pour le calcul des quantités de chlorure d'acide à ajouter;

3° peser rapidement le chlorure d'acide pour qu'il ne s'hydrolyse pas;

4° agiter énergiquement le mélange réactionnel pour qu'il y ait une bonne répartition des molécules de chlorure d'acide par rapport aux molécules d'ester.

Ces précautions étant prises, on obtient des produits dont les indices se rapprochent des indices théoriques des esters purs. Les indices d'hydroxyles sont assez difficiles à obtenir avec exactitude (tableau X).

TABLEAU X

	INDICES EXPÉRIMENTAUX		INDICES THÉORIQUES	
	Is	I _{OH}	Is	I _{OH}
<i>Mannitol</i>				
Dilaurate	206	325	205	410
Trilaurate	224	223	230	230
Tétralaurate	241	148	244	123
<i>Sorbitol</i>				
Dilaurate	190	506	205	410
Trilaurate	215	228	230	230
Tétralaurate	240	123	244	123

Conclusion. — Cette méthode, jointe à la précédente, nous permet de préparer toute la gamme des esters d'hexitols.

QUATRIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET APPLICATIONS POSSIBLES DE QUELQUES ESTERS

I. — Propriétés physiques

Nous avons recristallisé chaque ester obtenu précédemment, dans l'éther pour les hexa et penta-esters, dans l'alcool pour les termes moins substitués. Pour cela, nous avons ajouté aux esters une quantité de solvant telle qu'il soit dissous à tempé-

indices théoriques, surtout en ce qui concerne les indices de saponification. Les indices d'hydroxyles sont plus délicats à déterminer; bien souvent, ils sont trop faibles, ce qui peut être attribué à des empêchements stériques. Les points de fusion de ces esters ne sont pas très nets, ce qui prouve que ce ne sont pas des corps purs. Il ne peut en être

TABLEAU XI

	Is	Ion	Is th.	Ion th.	Pt °C	SOLUBILITÉ			TENSION SUPERFICIELLE	
						Alcool	Ether	Eau	Tension dynamique	Tension statique
<i>Mannitol</i>										
Monolaurate ..	153	743	154	769	113-115	1 % à 8°	0,05 % à 30°	0,012 % à 20°	43 dynes/cm	50 dynes/cm
Dilaurate	208	423	205	410	93-95	1 % à 11°	0,14 % à 20°	0,006 % à 10°	73,5 dynes/cm	70 dynes/cm
3-4 Dilaurate ..	202	354	205	410	98-99	2 % à 23°	0,27 % à 18°	0,003 % à 20°		
Trilaurate	233	236	230	230	60-64	30 % à 35°	0,68 % à 18°	< 0,001 %		
Tétralaurate ..	243	127	244	123	52-55	30 % à 28°	10 % à 18°	»		
Pentalaurate ..	248	59	256	51	39-40	6 % à 40°	> 10 %	»		
Hexalaurate ..	263	0	263	0	43,5	0,17 % à 23°	»	»		
<i>Sorbitol</i>										
Monolaurate ..	159	747	154	769	107-109	1 % à 28°	0,05 % à 30°	0,01 % à 20°	48 dynes/cm	46 dynes/cm
Dilaurate	208	299	205	410	61-64	1 % à 15°	3,3 % à 20°	0,008 % à 10°	69 dynes/cm	70 dynes/cm
Trilaurate	234	220	230	230	40-41	30 % à 40°	5 % à 20°	0,001 % à 20°		
Tétralaurate ..	244	130	244	123	34-35	30 % à 11°	> 10 %	»		
Pentalaurate ..	256	60	256	51	31-32	4,3 % à 45°	»	»		
Hexalaurate ..	270	0	263	0	43	0,55 % à 40°	»	»		

rature d'ébullition. Nous avons alors recueilli trois fractions, une à température ambiante, une à 0° C, une à — 35° C. Certaines de ces fractions ont dû être recristallisées à nouveau.

Finalement, nous avons conservé les fractions dont les points de fusion étaient les plus nets. Nous avons déterminé leur solubilité dans l'alcool, l'éther et l'eau, ainsi que leur déviation polarimétrique, leur pouvoir émulsionnant et la tension superficielle des premiers termes (tableau XI).

1° *Points de fusion.* — Les esters que nous avons conservés après recristallisation, ont des indices qui coïncident, à quelques unités près, avec les

autres, étant donnée la méthode utilisée pour les préparer, qui n'attaque pas spécifiquement certains groupements hydroxyles. En conséquence, un ester ainsi obtenu est un mélange d'isomères géométriques qui, de plus, est souillé de traces d'esters homologues immédiatement supérieurs ou inférieurs, dont les propriétés sont évidemment très voisines (par exemple, le triester contient un peu de di et de tétraester). On se heurte ici à une difficulté de purification que l'on rencontre dans toute la chimie des corps gras.

Les points de fusion des laurates d'hexitols vont en décroissant depuis le monolaurate jusqu'à l'hexalaurate. Le point de fusion du pentalaurate

est inférieur à celui de l'hexalaurate, mais il est évident que, seul, l'hexalaurate ne possédant pas d'isomères géométriques peut être obtenu à l'état pur, ce qui influe beaucoup sur son point de fusion. Ce point de fusion est légèrement supérieur à celui de l'acide laurique pur.

Etant donné le point de fusion du dilaurate de glycol (52° C) et de la trilaurine (46° C), on peut penser que lorsque le nombre de groupements hydroxyles de l'alcool augmente, le point de fusion de l'ester total se rapproche asymptotiquement du point de fusion de l'acide gras. La légère différence entre les deux points de fusion, est sans doute due à la diminution du degré de liberté des chaînons acides attachés à la chaîne alcool.

On note une variation plus importante du point de fusion entre les mono, di et trilaurates, qu'entre les tri, tétra, penta et hexalaurates. Ceci veut dire qu'à partir du triester ce sont les chaînes grasses, qui influent le plus sur les propriétés physiques de la molécule, qui prend les caractères d'un corps gras. Ce qui se retrouve lors de l'étude de la solubilité.

2° Solubilité. — Pour déterminer la solubilité, nous avons ajouté à chaque ester, une quantité de solvant telle qu'il soit entièrement dissous à l'ébullition. On note, lors du refroidissement, la température à laquelle apparaissent les premiers cristaux.

D'après des essais qualitatifs, la solubilité des esters gras d'hexitols dans les solvants organiques, autres que l'alcool éthylique ou méthylique, va en croissant depuis les monoesters jusqu'aux hexaesters, ainsi que le montre en particulier, leur solubilité dans l'éther.

En ce qui concerne la solubilité dans l'alcool, on note un maximum de solubilité pour le tri et le tétraester, et une insolubilité presque totale de l'hexaester. Il est certain, et ce dernier cas le montre en particulier, que la dissolution met en jeu une interaction des molécules du solvant et du corps dissous, et un certain équilibre entre les hydroxyles libres et les hydroxyles estérifiés.

La solubilité vraie des mono et dilaurates l'hexitols dans l'eau est très faible, mais ils s'y dispersent facilement par agitation et tiédissement, les solutions obtenues sont identiques à des solutions de savon, sans cependant présenter de caractère moussant très remarquable.

3° Tension superficielle. — Nous avons déterminé la tension superficielle des solutions saturées de mono et dilaurates de mannitol et de sorbitol à 20° C. Seuls les monolaurates abaissent notablement la tension superficielle de l'eau.

4° Déviations polarimétriques. — De même que le mannitol ou le sorbitol en solution dans l'eau dévient très faiblement la lumière polarisée, leurs esters lauriques en solution à 1 % dans l'éther ou l'alcool, selon les termes, n'ont qu'un très faible pouvoir rotatoire, inférieur à 30' pour toute la série.

5° Pouvoir émulsionnant. — Nous avons pensé qu'il était intéressant de déterminer quelle était la variation du pouvoir émulsionnant des laurates d'hexitols en fonction de leur degré de substitution. Ces essais ne peuvent avoir une valeur très générale, car les résultats dépendent des conditions opératoires, et notre méthode est tout à fait empirique.

Nous avons fait des solutions à 2 % de mono, di, tri, et tétralaurate dans de l'huile de vaseline.

Nous avons fait trois essais identiques, pour chaque ester : dans des tubes à essais de même diamètre, on met 2 cm³ de la solution huileuse à laquelle on ajoute 25, 50 et 75 % d'eau distillée. On agite chaque tube pendant 20 secondes. Les résultats sont les suivants :

Tout d'abord, nous avons remarqué que les monolaurates étaient peu solubles dans l'huile. Les autres esters donnent des solutions laiteuses, qui deviennent de plus en plus limpides, quand on passe du dilaurate au tétralaurate.

Tous les essais laissent décanter, en moins de dix minutes, une couche huileuse pour les mono et dilaurates, une couche huileuse et une couche aqueuse, pour les tri et tétralaurates. Après cette décantation, les émulsions données par les mono et dilaurates ne se modifient pour ainsi dire plus, celles des tri et tétralaurates évoluent vers une démixion complète. Au bout de deux heures, les émulsions données par les tri et tétralaurates de mannitol ne présentent plus qu'une phase trouble, entre une phase eau et une phase huile. Les tri et tétralaurates de sorbitol possèdent encore un caillot émulsionné, entre la phase eau et la phase huile. Ceci est encore vrai après 24 heures. Les émulsions les plus stables, laissant décanter le moins d'huile dans les conditions choisies, sont celles faites à l'aide des dilaurates de mannitol et de sorbitol, et plus particulièrement celles de dilaurate de mannitol contenant 75 % d'eau, et de 3-4 dilaurate de mannitol contenant 50 % d'eau. Ce que l'on pouvait prévoir, étant donné la solubilité partielle des monolaurates dans l'huile.

Un mélange de mono, di et trilaurates d'hexitols peut donc être un bon émulsionnant.

Conclusion. — Les quelques propriétés physiques des esters d'hexitols que nous venons d'étudier sont avant tout fonction de leur degré de substitution. Il est évident qu'il en sera de même pour leurs applications pratiques.

II. — APPLICATIONS POSSIBLES

Nous ne saurions citer ici, tous les brevets garantissant les applications des esters d'hexitols, ou plus souvent des esters d'hexides et d'hexitans. Cependant, on distingue deux groupes d'usages principaux, commandés par la structure de ces esters :

1° *Esters complètement ou presque complètement substitués.* — Tout d'abord les esters des acides gras polyéthyléniques et des hexitols sont de bonnes huiles siccatives, d'où leur utilisation dans les peintures et vernis (22) (23) (24) (25) (26) (28) (29) (30) (31).

Les esters d'acides gras saturés peuvent servir de plastifiant de la nitrocellulose, des esters de polyvinyl (63) (64) ou d'adoucissant du caoutchouc synthétique (65) (66) et de la rayonne. On peut les utiliser dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, comme succédanés du beurre de cacao.

2° *Esters partiellement substitués.* — Leur utilisation fait appel à leur qualité d'agents tensioactifs. En raison de leur faible solubilité dans l'eau, on leur ajoute souvent d'autres émulsionnants plus solubles.

C'est dans la fabrication de la margarine (68) (69) (70) (71) (72) qu'ils ont été le plus utilisés. On note encore leur emploi dans les émulsions photographiques (73) (74), dans les émulsions d'huile vitaminées (75), et leur addition aux poudres d'œufs (76) (77).

En présence d'un nombre croissant d'agents tensioactifs ces esters ont deux avantages :

1° Ils ne sont pas toxiques, et peuvent être utilisés dans les industries alimentaires et pharmaceutiques, ou dans la cosmétique;

2° Leur degré de substitution pouvant varier de 1 à 6, on peut obtenir des gammes de produits de caractéristiques différentes, pouvant servir dans des cas déterminés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Deux méthodes semblent convenir en particulier, à la préparation de toute la gamme des esters d'hexitols :

1° L'estérification par les chlorures d'acide en milieu pyridique, soit des hexitols pour obtenir les penta et hexaesters, soit des monoesters ou des dérivés protégés des hexitols pour obtenir les di, tri, tétra, penta et hexaesters;

2° La transestérification des esters méthyliques et des hexitols en solution dans le phénol, et en présence de soude, pour la préparation des di, tri et tétraesters.

Les propriétés physiques des laurates de mannitol et de sorbitol, que nous avons étudiés en particulier, sont telles que nous pensons que ces esters peuvent recevoir des applications, soit comme agents tensioactifs, soit comme agents de remplacement des matières grasses.

D'autre part, nous avons étudié au cours de ce travail, le mécanisme de la saponification des polyesters d'acides gras à longue chaîne, par un excès de potasse alcoolique, et prouvé qu'il y avait alcoololyse complète du polyester en quelques minutes, puis saponification lente, de l'ester méthylique ou éthylique ainsi formé.

DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) PROUST. *Ann. Chim.*, 1806, 57, 143.
- (2) BOUSSINGAULT. *Ann. Chim.*, 1872, 26, 376.
- (3) SCHABUS. *Jahresb.*, 1854, 627.
- (4) BERTHELOT. *Ann. Chim.*, 1856, 47, 301.
- (5) FINDLAY. *J. Chem. Soc.*, London, 1902, 18, 1218.
- (6) VINCENT, DELACHANAL. *C.R.*, 1889, 108, 355.
- (7) PASTEUR. *C.R.*, 1873, 77, 1192.
- (8) FAVRE. *Ann. Chim.*, 1844, 11, 76.
- (9) VAN ROMBURGH, VAN DER BURG. *Chem. Zentr.*, 1923, 1, 1086.
- (10) CARRE. *Ann. Chim.*, 1905, 5, 429.
- (11) BORISOGLELESKII. *J. Applied. Chem. URSS*, 1940, 13, 521.
- (12) GOLDSMITH. *Chem. Rev.*, 1943, 33, 257.
- (13) SAVARY. *Oléagineux*, 1949, 155.
- (14) VIGNON. *Ann. Chim.*, 1874, 2, 464.
- (15) FAUCONNIER. *C.R.*, 1880, 95, 991.
- (16) BERTHELOT. *C.R.*, 1855, 41, 452.
- (17) BERTHELOT. *Ann. Chim.*, 1854, 41, 216.
- (18) BERTHELOT. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*. Paris, 1860, 2, 65 et 209.
- (19) SCHWARTZ, PERRY. — *Surface active agents. Inter-science publishers*, New-York, 1949, 209.
- (20) JOHNSTON (I. G. Farbenindustrie). *B.P.*, 375842, 1932.
- (21) JOHNSTON (I. G. Farbenindustrie). *B.F.*, 716458, 1931.
- (22) BLAGONRAVOVA, DRINBERG. *J. Applied. Chem. URSS*, 1938, 2, 1642.

- (23) BLAGONRAVOVA, DRINBERG. *J. General. Chem. URSS*, 1935, 5, 1226.
- (24) LANG, KITTELBERGER, SCOTT, EGGE. *Ind. Eng. Chem.*, 1929, 950.
- (25) SCHEN TZE HUI, KUO TCHUNG FU. *Univ. Research. Inst. Ann. Rep. Bur. Chem.*, 1936, 3, 40.
- (26) I. G. Farbenindustrie. *B.F.*, 703792, 1931.
- (27) STEPHENSON. *Biochem. J.*, 1913, 7, 429.
- (28) DU PONT DE NEMOURS and C°. *B.P.*, 405827, 1934.
- (29) GREANES. *Chim. Peintures*, 1946, 9, 38.
- (30) BRANDNER, HUNTER, BREWSTER, BONNER. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, 37, 809.
- (31) FIERO, MAYNARD, DUTCHER. *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1945, 34, 56.
- (32) GOLDSCHMIDT. *B.F.*, 664261, 1929.
- (33) I. G. Farbenindustrie. *B.P.*, 327165, 1930.
- (34) STEPHENSON. *Biochem. J.*, 1917, 7, 429.
- (35) SCHMIDT, MEYER (I. G. Farbenindustrie). *U.S.A.P.*, 1959930, 1934.
- (36) BAUER. *Oil and soap*, 1946, 1.
- (37) CARSON, MAC LAY. *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 1609.
- (38) HOLTY. *Chem. Zentr.*, 1906, 1, 917.
- (39) GEITEL. *J. Prakt. Chem.* 1897, 55, 429.
- (40) LEWKOWITZCH. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1898, 17, 1107.
- (41) BALBIANO. *Gazz. Chim. Ital.*, 1902, 32, 265.
- (42) STRITAR, FANTO. *Monatsh*, 1907, 28, 383.
- (43) WEGSCHEIDER. *Monatsh*, 1908, 29, 83.
- (44) KREMAN. *Monatsh*, 1906, 27, 607.
- (45) KURTZ. *Fette und Seifen*, 1937, 44, 144.
- (46) TOYAMA, TSUCHIYA ISHIKAWA. *J. Chem. Ind. Japan. Suppl. Bind.*, 1933, 36, 230.
- (47) ROWE. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1933, 52 T, 49.
- (48) *Normes Françaises*, A.F.N.O.R., juin 1948.
- (49) *Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses*, 1948.
- (50) BLAGONRAVOVA, ANTIPOVA. *Chem. Abst.*, 1941, 35, 5731.
- (51) BLAGONRAVOVA, ANTIPOVA, SAVVINA, SVETLICHNAYA. *J. Applied. Chem. URSS*, 1941, 14, 192.
- (52) PRINGSHEIM. *Ber.*, 1908, 41, 4270.
- (53) KRAFFT, ROSS. *Ber.*, 1893, 26, 2829.
- (54) KRAFFT, ROSS. *D.R.P.*, 69115.
- (55) PAQUOT, PERRON. *C.R.*, 1949, 584.
- (56) FISHER, BERGMANN, BARWIND. 1920, 53 B, 1589.
- (57) DAUBERT, KING. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 3003.
- (58) BAER. *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 338.
- (59) AVERILL. *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 886.
- (60) HILDITCH, RIGG. *J. Chem. Soc.*, London, 1935-1774.
- (61) FEUGE, BAILEY. *Oil and Soap*, 1946, 259.
- (62) ROSS, BELL, ARROWSMITH, GEBHART. *Oil and Soap*, 1946, 257.
- (63) BRUSON (Röhm and Haas C°). *U.S.A.P.*, 1835203, 1931.
- (64) DEBRACHER (Monsanto Chemical C°). *U.S.A.P.*, 2409584, 1946.
- (65) DU PONT DE NEMOURS and C°. *E.I. BP.*, 436885, 1935.
- (66) I. G. Farbenindustrie (Krzikalla, Wolff). *D.R.P.*, 529483, 1931.
- (67) I. G. Farbenindustrie. *B.F.*, 716458, 1931.
- (68) EMULSOL C°. *B.F.*, 705000, 1930.
- (69) EMULSOL C°, *B.F.*, 711299, 1931.
- (70) EPSTEIN, HARRIS. *U.S.A.P.*, 2223558, 1949.
- (71) LUNDGAARD. *B.P.*, 537211, 1941.
- (72) SCHOU. *B.F.*, 848515, 1939.
- (73) SWANN (Eastmann Kodak C°). *U.S.A.P.*, 2240470, 1941.
- (74) SWANN, LANDQUIST (Eastmann Kodak C°) *U.S.A.P.*, 2240469, 1941.
- (75) EPSTEIN, HARRIS. *U.S.A.P.*, 2285422, 1942.
- (76) HARRIS, REYNOLDS (Emulsol C°). *U.S.A.P.*, 2142511, 1939.
- (77) NEWTON, MINK (Industrial Patent C°). *U.S.A.P.*, 2182209, 1939.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

NOUVEAUX DÉTERGENTS

Vu et approuvé :

Paris, le 28 Mai 1950

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

